

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-111645

(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

C22C 1/00

C22F 1/00

H01B 12/10

(21)Application number : 04-260132

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 29.09.1992

(72)Inventor : MATSUKURA ISAKAZU

SHIMADA MASAO

MIYATAKE TAKAYUKI

MIZOMATA YOUICHI

MIYAZAKI TAKAYOSHI

(54) MANUFACTURE OF Nb₃Al SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a Nb₃Al superconductor, which has the excellent critical current characteristic and the excellent strain resistant characteristic.

CONSTITUTION: At the time of manufacturing Nb₃Al group superconductor expressed by a formula Nb₃Al or Nb₃(Al, M) (in the formula, M means one or more kinds to be selected among Sn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, V and Ta), intermetallic compound Nb₂Al or Nb₂(Al, M) and Nb or Nb group alloy are made to react by heating them in the non-active gas atmosphere under the pressure at 500kgf/cm² or more. Heating is performed after the pressurization, or heating is performed again under the pressurization after the heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-111645

(43) 公開日 平成6年(1994)4月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 A	7244-5G		
C 2 2 C 1/00		B		
C 2 2 F 1/00		D		
H 0 1 B 12/10	Z A A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-260132	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月29日	(72) 発明者	森倉 功和 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	嶋田 雅生 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	宮武 孝之 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

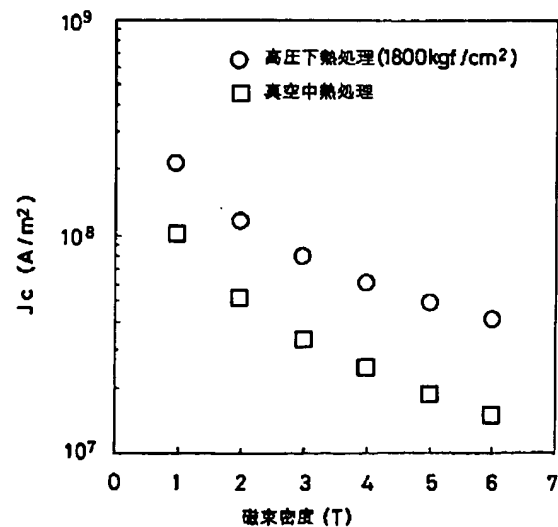
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb₃ Al 系超電導体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 臨界電流特性および耐歪特性のいずれも優れた Nb₃ Al 系超電導体を製造する為の新規な方法を提供することにある。

【構成】 化学式 Nb₃ Al または Nb₃ (Al, M) (但し、Mは Sn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, V および Ta から選ばれる1種以上) で表わされる Nb₃ Al 系超電導体を製造するに当たり、金属間化合物 Nb₃ Al または Nb₃ (Al, M) と、Nb または Nb 基合金を、不活性ガス雰囲気中で 500kgf/cm² 以上の圧力下に熱処理することによって両者を反応させる。また加圧を処理した後に熱処理するか、一旦熱処理した後に加圧下に熱処理する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式Nb:AlまたはNb:(Al, M)(但し、MはSn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, VおよびTaから選ばれる1種以上)で表わされるNb:Al系超電導体を製造するに当たり、金属間化合物Nb:AlまたはNb:(Al, M)と、NbまたはNb基合金を、不活性ガス雰囲気中で500kgf/cm²以上の圧力下に熱処理することによって両者を反応させることを特徴とするNb:Al系超電導体の製造方法。

【請求項2】 化学式Nb:AlまたはNb:(Al, M)(但し、MはSn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, VおよびTaから選ばれる1種以上)で表わされるNb:Al系超電導体を製造するに当たり、金属間化合物Nb:AlまたはNb:(Al, M)と、NbまたはNb基合金を、不活性ガス雰囲気中で500kgf/cm²以上の圧力下に加圧処理した後、熱処理することによって、両者を反応させることを特徴とするNb:Al系超電導体の製造方法。

【請求項3】 化学式Nb:AlまたはNb:(Al, M)(但し、MはSn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, VおよびTaから選ばれる1種以上)で表わされるNb:Al系超電導体を製造するに当たり、金属間化合物Nb:AlまたはNb:(Al, M)と、NbまたはNb基合金を、熱処理して両者を反応させた後、不活性ガス雰囲気中で500kgf/cm²以上の圧力下に更に熱処理することによって両者の反応を更に進行させることを特徴とするNb:Al系超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学式Nb:AlまたはNb:(Al, M)(但し、MはSn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf, VおよびTaから選ばれる1種以上、以下同じ)で表わされるNb:Al系超電導体を製造する方法に関し、詳細には優れた臨界電流特性および耐歪特性を備えたNb:Al系超電導体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Nb:Al系超電導体の製造方法には、ニオブチューブ法、クラッドチップ法、シェリーロール法、粉末法等様々な方法が提案されている。これらの方法はいずれも、基本的にはNbとAlの複合材を伸線し、その後熱処理することによってNb:Al超電導体線材を作製するものである。そして化学量論的に良好なNb:Alを得るには強加工による細線化薄肉化が不可欠であるが、それにもまして反応前熱処理として、1000℃以上の高温でのパルス的な一瞬の熱処理(例えば1000℃で30秒の熱処理の後、直ちに液体窒素で急冷する)が必要であり、この熱処理が線材の長尺化の妨げとなっている。

【0003】一方、上記の様な各種製造法とは別に、金

2

属間化合物Nb:Al(σ 相)またはNb:Al(Al, M)とNbを出発材料とした粉末法も知られている。この方法は、下記の手順にて行なわれる。まずアーク溶解等でNb:AlまたはNb:(Al, M)のインゴットを作り、これを粉砕して粉末とする。次に、この粉末とNb粉末を混合し、圧縮成型するか、或はNbまたはTaのチューブに充填して溝ロールや平ロールで圧延して線材化する。引続き不活性ガス雰囲気中若しくは真空雰囲気中1000℃以上で熱処理することによって、Nb:Al[またはNb:(Al, M)+Nb→Nb:Al[またはNb:(Al, M)]]の反応を進行させてNb:Al系超電導体とする。この方法は、1000℃以上の温度で数時間の熱処理を行わなければならないが、長尺線材製造の可能性がある方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Nb:Al[またはNb:(Al, M)]とNbの拡散は遅く、これらが反応して超電導体相であるNb:Al[またはNb:(Al, M)]が生成する速度は遅いので、数時間の熱処理では原料のすべてが反応するわけではない。従って、これを例えば線材にすると線材の端から端まで超電導体相でつながっているわけではなく、電子の染み出しによる近傍効果だけでつながっている箇所が多く、安定した高臨界電流特性を有するNb:Al系超電導体線材の製造は困難である。

【0005】しかも、上記方法によって得られたNb:Al系超電導体線材に対して引張り歪や曲げを加えた場合、NbチューブにAlの棒を挿入して伸線しNbとAlを直接反応させるチューブ法によって製造されたNb:Al線材等に比べ、わずかな歪で臨界電流の劣化が生じるので、実用に供することが困難である。

【0006】本発明は上記事情に着目してなされたものであって、その目的は、臨界電流特性および耐歪特性のいずれにも優れたNb:Al系超電導体を製造する為の新規な方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明とは、化学式Nb:AlまたはNb:(Al, M)で表わされるNb:Al系超電導体を製造するに当たり、金属間化合物Nb:AlまたはNb:(Al, M)と、NbまたはNb基合金を、不活性ガス雰囲気中で500kgf/cm²以上の圧力下に熱処理することによって両者を反応させる点に要旨を有するものである。

【0008】上記構成は、熱処理と加圧処理を同時に行なうものであるが、本発明者らが検討したところによると、加圧処理の後に熱処理する構成、または熱処理の後に加圧下に熱処理する構成等を採用するのも効果的であることが分かった。

【0009】

【作用】本発明は上述の如く構成されるが、要するに、

熱処理に先立ち、或は熱処理の適切な時点で高圧力を加えることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成した。即ち、熱処理と同時にまたは熱処理に先立って高圧力を加える場合にあっては、高圧力を加えることによって原料粉末中の空隙を小さくすることができ、且つ熱処理とともに更に小さくなり、或は消失させることができ、原料粉末同士の密着性が良くなり、反応すべき粉末が直接々触するため反応が促進される。また熱処理後に高圧力下で熱処理する場合にあっては、先の熱処理後の粉末同士の密着性を良くし、後の加圧熱処理時に未反応の原料同士が直接々触するため更に反応が促進される。これらの結果、超電導相同士が直接々触してつながる箇所が増加し、臨界電流特性が向上する。また圧縮残留応力が線材に存在して張力に対して強くなると共に、ボイド等の割れの起点となる箇所が少なくなると、歪に対する許容度が増加する。

【0010】本発明によって得られたNb₃Al系超電導体は、マグネット等の製作上の不都合がないのは勿論のこと、励磁した際の電磁応力にも十分に耐え得るものとなる。また本発明によれば、反応熱処理時間が短くなって、コストダウンが図れるという効果も得られる。

【0011】本発明において上記効果を達成する為には、後記実施例に示す様に加圧時の圧力は500kgf/cm²以上とする必要がある。一方圧力の上限については特に限定するものではないが、実際の装置（例えばHIP処理装置）を考慮すると、3000kgf/cm²程度が適当である。また熱処理の温度範囲は1000～1500℃程度が適当である。

【0012】尚加圧時の不活性雰囲気を形成するガスの種類については、特に限定するものではなく、N₂、Ar、Ne等の不活性ガスを挙げることができる。また本発明において、金属間化合物Nb₃Al〔またはNb₃(Al, M)〕と反応させる為のNb源としては、必ずしも純Nbを用いる必要はなく、加性性等を考慮するとむしろNb基合金の方が良い場合もある。

【0013】

【実施例】

実施例1

Nb, Al, Geからアーク溶解でNb₃(Al_{0.8}, Ge_{0.2})のインゴットを作った。このインゴットを粉砕してNbの粉末と混合し、Nbのチューブに充填して溝ロール圧延で伸線加工した。この線材をアルゴンガス雰囲気中で高圧下（1800kgf/cm²）に1300℃×30分間の熱処理を施し、Nb₃(Al_{0.8}, Ge_{0.2})超電導線材を作った。

【0014】この線材を用いて、臨界電流密度J_cの測定を行なった。その結果を図1に示す。尚比較例として、圧力をかけずに（真空中）熱処理した線材の測定結果を図1に併記する。図1から明らかな様に、高圧下で熱処理した線材（本発明材）の方が約2倍臨界電流密度

が高く、また高磁界側ではその効果が著しく、3倍程度になっていることがわかる。

【0015】次に外部磁場5Tにおける線材の臨界電流I_cと高圧下熱処理の際の圧力の関係を図2に示す。但し、図2の縦軸は圧力をかけずに熱処理した線材の臨界電流I_{c0}で規格化した値（I_c/I_{c0}）である。図2から明らかな様に、圧力が500kgf/cm²未満では臨界電流向上の効果はほとんどないことがわかる。

【0016】更に、線材にかかる引張り歪と臨界電流I_cの関係を図3に示す。但し、図3の縦軸は、無歪状態の臨界電流I_{c0}で規格化した値（I_c/I_{c0}）である。この図から明らかな様に、高圧下熱処理により、耐歪特性が向上することがわかる。

【0017】実施例2

Nb, Alからアーク溶解でNb₃Alのインゴットを作った。このインゴットを粉砕してNbの粉末と混合し、Nbのチューブに充填して溝ロール圧延で伸線加工した。この線材にアルゴンガス雰囲気中にて高圧処理（1800kgf/cm²、100℃）を施し、その後1300℃×1時間（真空中）の熱処理を施し、Nb₃Al超電導線材を作った。

【0018】この線材を用いて、臨界電流密度J_cの測定を行なった。その結果を図4に示す。尚比較例として、高圧処理しない線材の測定結果を図4に併記する。図4から明らかな様に、高圧処理した線材の方が約1.5倍臨界電流が高くなっていることがわかる。

【0019】次に、外部磁場5Tにおける線材の臨界電流I_cと加圧処理の際の圧力の関係を図5に示す。但し、図5の縦軸は高圧処理をしなかった線材の臨界電流で規格化した値である。図5から明らかな様に、圧力が500kgf/cm²未満では臨界電流向上の効果はほとんどないことがわかる。

【0020】更に、線材にかかる引張り歪と臨界電流I_cの関係を図6に示す。但し、縦軸は、無歪状態の臨界電流I_{c0}で規格化した値（I_c/I_{c0}）である。この図から明らかな様に、熱処理に先立って高圧処理することにより、歪特性が向上することがわかる。

【0021】実施例3

Nb, Al, Geからアーク溶解でNb₃(Al_{0.8}, Ge_{0.2})のインゴットを作った。このインゴットを粉砕してNbの粉末と混合し、Nbのチューブに充填して溝ロール圧延で伸線加工した。この線材を1300℃×1時間、真空中で熱処理した後、アルゴンガス雰囲気中にて高圧下（1800kgf/cm²）で1300℃×30分間の熱処理を施し、Nb₃(Al_{0.8}, Ge_{0.2})超電導線材を作った。

【0022】この線材を用いて、臨界電流密度J_cの測定を行なった。その結果を図7に示す。尚比較例として高圧下の熱処理をしない線材の測定結果を図7に併記する。図7から明らかな様に、高圧下で熱処理した線材の方が約1.5倍臨界電流が高くなっていることがわかる。

【0023】次に外部磁場5Tにおける線材の臨界電流 I_c と高圧下熱処理の際の圧力の関係を図8に示す。但し、図8の縦軸は高圧下熱処理した線材の臨界電流 I_{co} で規格化した値 I_c/I_{co} である。図8から明らかな様に、圧力が500kgf/cm²未満では臨界電流向上の効果はほとんどないことがわかる。

【0024】更に、線材にかかる引張り歪と臨界電流 I_c の関係を図9に示す。但し、図9の縦軸は、無歪状態の臨界電流 I_{co} で規格化した値 I_c/I_{co} である。この図から明らかな様に、高圧下熱処理により、歪特性が向上することがわかる。

【0025】実施例4

Nb, Al, TaおよびNb, Al, Zrからアーク溶解でNb₂(Al_{0.9}, Ta_{0.1})、Nb₂(Al_{0.9}, Zr_{0.1})のインゴットを夫々作った。これらのインゴットを粉碎してNbの粉末と混合し、Nbのチューブに充填して溝ロール圧延で伸線加工した。これらの線材をアルゴンガス雰囲気中で高圧下(1800kgf/cm²)に1300℃×1時間の熱処理を施し、Nb₂(Al_{0.9}, Ta_{0.1})およびNb₂(Al_{0.9}, Zr_{0.1})超電導線材を作った。

【0026】これらの線材を用いて、臨界電流密度 J_c の測定を行なった。その結果を図10に示す。尚比較例として、圧力をかけずに(真空中)熱処理した線材の測定結果を図10に併記する。図10から明らかなように、高圧下で熱処理した線材(本発明材)の方が約2倍臨界電流密度が高くなっていることがわかる。

【0027】次に外部磁場5Tにおける線材の臨界電流 I_c と高圧下熱処理の際の圧力の関係を図11に示す。但し、図11の縦軸は圧力をかけずに熱処理した線材の臨界電流 I_{co} 規格化した値(I_c/I_{co})である。図11から明らかなように、圧力が500kgf/cm²未満では臨界電流向上の効果はほとんどないことがわかる。

【0028】更に、線材にかかる引張り歪と臨界電流 I

c の関係を図12に示す。但し、図12の縦軸は、無歪状態の臨界電流 I_{co} で規格化した値(I_c/I_{co})である。この図から明らかなように、高圧下熱処理により、耐歪特性が向上することがわかる。

【0029】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、Nb, Al系超電導体の臨界電流特性および耐歪特性の向上を図ることができ、こうして得られたNb, Al系超電導体は実用に十分供することのできるものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における各線材の臨界電流密度 J_c の測定結果を示すグラフである。

【図2】実施例1における線材の臨界電流と、高圧下熱処理の際の圧力との関係を示すグラフである。

【図3】実施例1における線材にかかる引張り歪と臨界電流の関係を示すグラフである。

【図4】実施例2における各線材の臨界電流密度 J_c の測定結果を示すグラフである。

【図5】実施例2における線材の臨界電流と、加圧処理の際の圧力との関係を示すグラフである。

【図6】実施例2における線材にかかる引張り歪と臨界電流の関係を示すグラフである。

【図7】実施例3における各線材の臨界電流密度の測定結果を示すグラフである。

【図8】実施例3における線材の臨界電流と、高圧下熱処理の際の圧力との関係を示すグラフである。

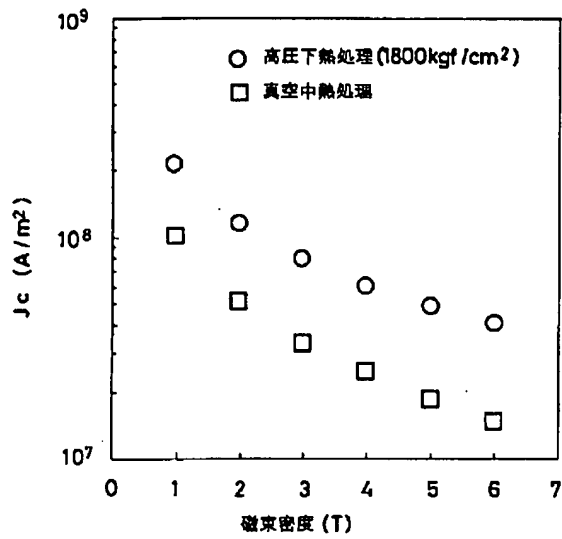
【図9】実施例3における線材にかかる引張り歪と臨界電流の関係を示すグラフである。

【図10】実施例4における各線材の臨界電流密度の測定結果と示すグラフである。

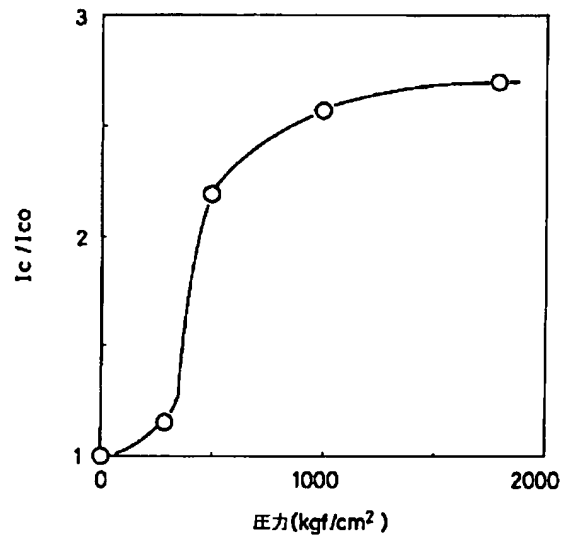
【図11】実施例4における線材の臨界電流と、高圧下熱処理の際の圧力との関係を示すグラフである。

【図12】実施例4における線材にかかる引張り歪と臨界電流の関係を示すグラフである。

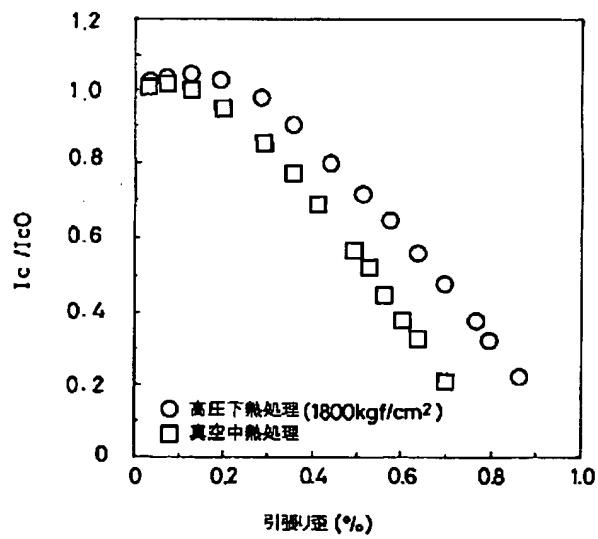
【図1】



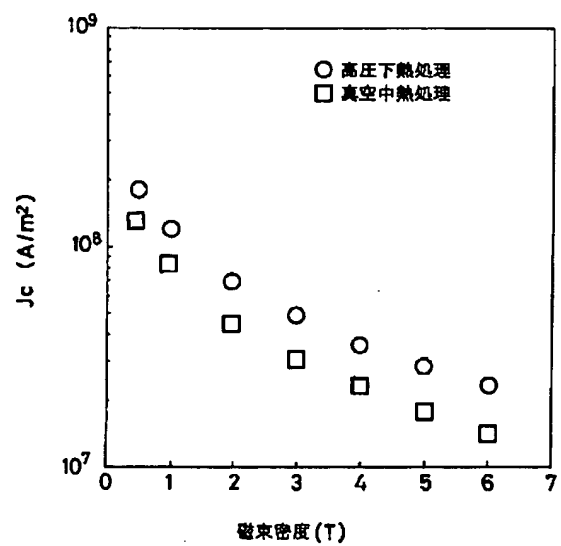
【図2】



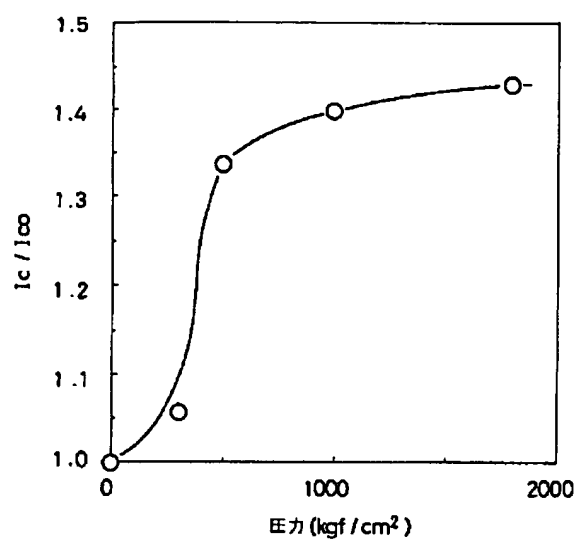
【図3】



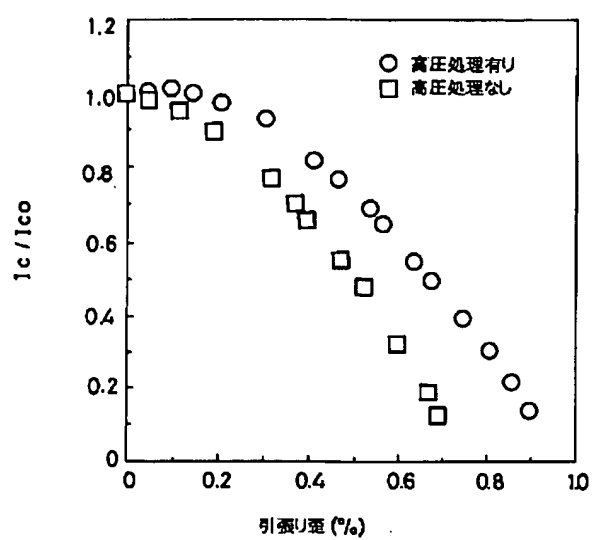
【図4】



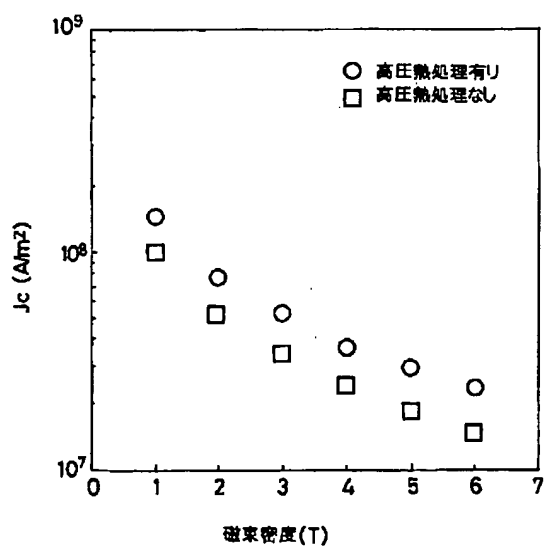
【図5】



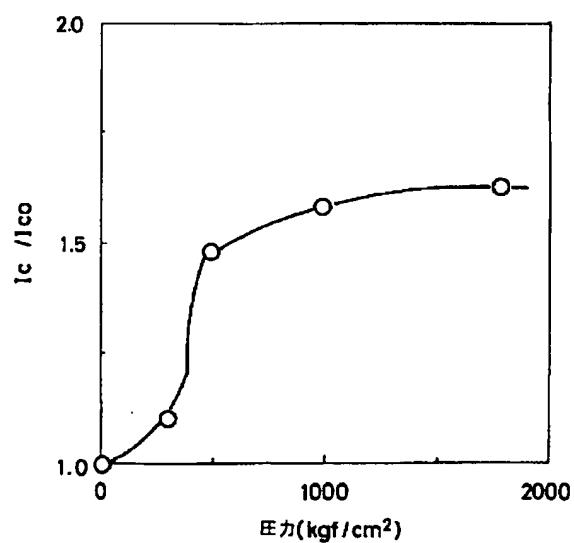
【図6】



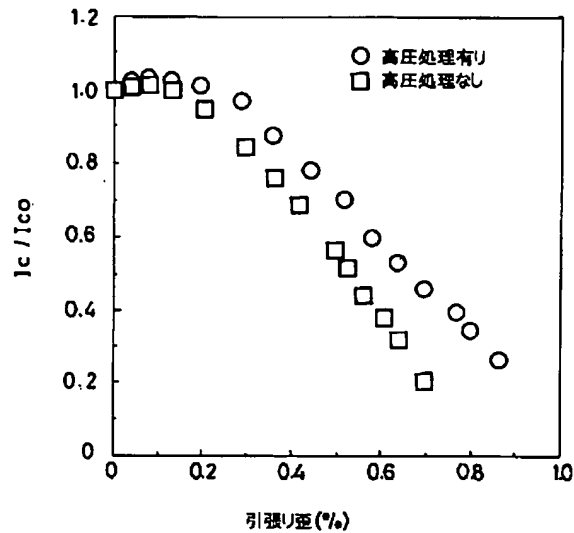
【図7】



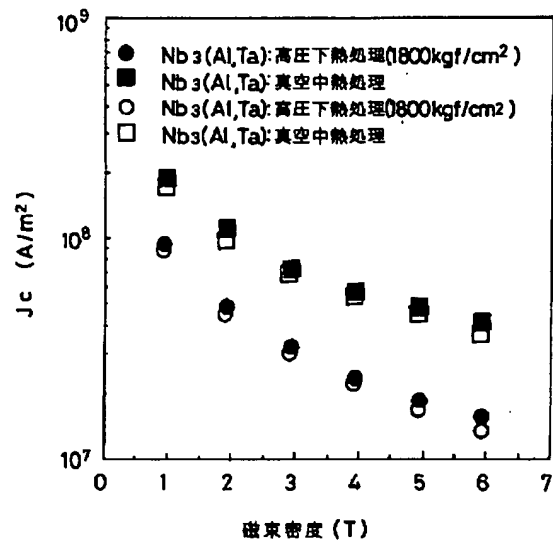
【図8】



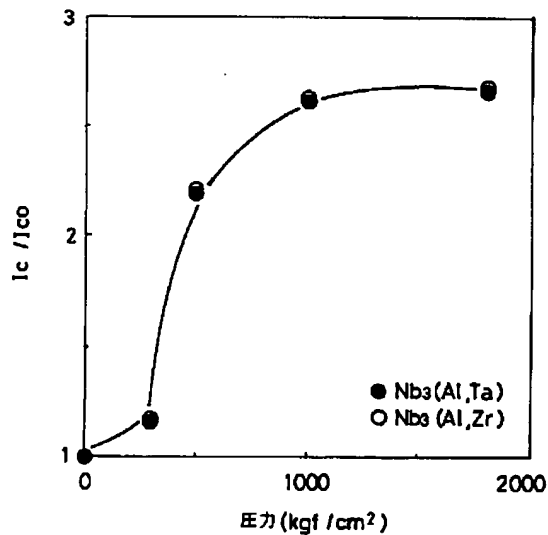
【図9】



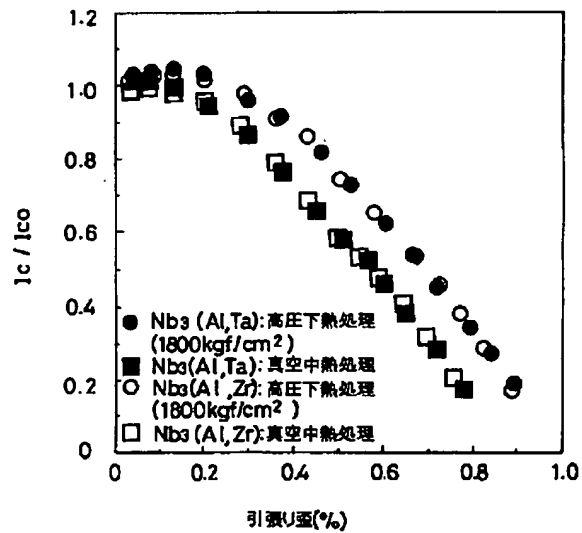
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 溝俣 洋一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 宮崎 隆好

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内